

Lens comprising a resin having a large refractive index and process for preparing the lens

Patent Number: EP0351073, A3, B1

Publication date: 1990-01-17

Inventor(s): NAGATA TERUYUKI; OKAZAKI KOJU; MIURA TOHRU

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)

Requested Patent: JP2167330

Application Number: EP19890306175 19890619

Priority Number(s): JP19880176064 19880714; JP19880180361 19880721; JP19880180362 19880721; JP19880187569 19880727; JP19880187570 19880727; JP19880187571 19880727; JP19880192681 19880803; JP19880213751 19880830; JP19880213752 19880830; JP19880221355 19880906

IPC Classification: B29C33/60; C08G18/38; C08G18/72; G02B1/04

EC Classification: B29C33/60, C08G18/32A, C08G18/32A8, C08G18/38C2D5, C08G18/38H9, C08G18/38H20, C08G18/38H30, C08G18/72, C08G18/76, C08G18/77J, C08G18/78R6

Equivalents: AU605428, BR8903481, CN1039429, CN1069331C, CN1092211C, CN1149066, DE68918356D, DE68918356T, JP11231103, JP11231104, JP11237501, JP3088428B2, JP3093190B2, JP3093191B2, US5084545

Cited patent(s): EP0271839; EP0235743; US4689387

Abstract

The present invention relates to a process for producing a resin useful in plastic lenses, to plastic lenses containing the resin and to a process for producing the lenses. The resin is produced from reaction of one or more isothiocyanate compounds with one or more active hydrogen containing compounds selected from polyol compounds, polythiol compounds and hydroxy compounds containing mercapto group. Lenses are produced by casting polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-167330

⑬ Int.Cl.⁵C 08 G 18/72
B 29 D 11/00
G 02 B 1/04

識別記号

N F J

府内整理番号

7602-4J
6660-4F
7102-2G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月27日

審査請求 未請求 請求項の数 24 (全21頁)

⑮ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、その樹脂からなるレンズおよびそのレンズの製造方法

⑯ 特願 平1-160959

⑰ 出願 平1(1989)6月26日

優先権主張 ⑯ 昭63(1988)7月14日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-176064

⑯ 昭63(1988)7月21日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-180361

⑯ 昭63(1988)7月21日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-180362

⑯ 昭63(1988)7月27日 ⑮ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-187569

⑱ 発明者 永田輝幸 福岡県大牟田市白金町154番地

⑱ 発明者 岡崎光樹 福岡県大牟田市山下町35番地

⑱ 発明者 三浦徹 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町1612

⑲ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

最終頁に続く

明永田

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、その樹脂からなるレンズおよびそのレンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリイソチオシアネート化合物、イソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物より選ばれる1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、ポリオール、ポリチオールおよびメルカブト基を有するヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる活性水素化合物の1種または2種以上とを反応させて得られる樹脂。

2. 請求項1記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。

3. ポリイソチオシアネート化合物、イソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物より選ばれる1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、ポリオール、ポリチオールおよびメルカブト基を有するヒドロキシ化

合物からなる群より選ばれる活性水素化合物の1種または2種以上とを反応させてレンズ化するに際し、内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。

4. 請求項3記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。

5. イソチオシアネート化合物が、イソチオシアネート基の他に1つ以上の硫黄原子を含有するポリイソチオシアネートである請求項1記載の樹脂。

6. 請求項5記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。

7. イソチオシアネート化合物が、イソチオシアネート基の他に1つ以上の硫黄原子を含有するポリイソチオシアネートである請求項3記載の樹脂の製造方法。

8. 請求項7記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

9. イソチオシアネート化合物が、イソチオシア

特開平2-167330(2)

- ネート基以外に硫黄原子を有し、かつイソシアネート基を有するイソチオシアネートである請求項1記載の樹脂。
10. 請求項9記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。
11. イソチオシアネート化合物が、イソチオシアネート基以外に硫黄原子を有し、かつイソシアネート基を有するイソチオシアネートである請求項3記載の製造方法。
12. 請求項11記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。
13. ポリオール化合物が硫黄原子を有するポリオールである請求項1記載の樹脂。
14. 請求項13記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。
15. ポリオール化合物が硫黄原子を有するポリオールである請求項3記載の製造方法。
16. 請求項15記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。
17. ポリチオール化合物が、メルカブト基以外に

- 硫黄原子を有するポリチオールである請求項1記載の樹脂。
18. 請求項17記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。
19. ポリチオール化合物が、メルカブト基以外に硫黄原子を有するポリチオールである請求項3記載の製造方法。
20. 請求項19記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。
21. メルカブト基を有するヒドロキシ化合物が、メルカブト基以外に硫黄原子を有する化合物である請求項1記載の樹脂。
22. 請求項21記載の樹脂からなるプラスチックレンズ。
23. メルカブト基を有するヒドロキシ化合物が、メルカブト基以外に硫黄原子を有する化合物である請求項3記載の製造方法。
24. 請求項23記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高屈折率プラスチックレンズ用樹脂、その樹脂からなるレンズおよびその製造方法に関し、1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、ポリオール、ポリチオールおよびメルカブト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる活性水素化合物の1種または2種以上とを反応させて得られるプラスチックレンズ用樹脂およびこの樹脂からなるレンズ、また、1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、1種または2種以上の上記活性水素化合物を反応させてレンズ化するに際し、内部離型剤を添加した後に注型重合させることを特徴とするプラスチックレンズの製造方法およびこの方法で製造されたレンズに関する。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が容易なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

(従来の技術)

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート) (以下D A Cと称す) をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていこと、軽量であること、染色性に優れていこと、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ ($n_r = 1.52$) に比べ $n_r = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためにには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応 (特開昭57-136601、USP No 4443588) 、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭58-1

64615) やジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-194401)により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

また、本発明者らは高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアネート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-217229、USP No.4680369、USP No.4780522)、さらにはポリチオール化合物との反応(特開昭60-199016、USP No.4689387、特開昭62-267316、特開昭63-46213、USP No.4775733)より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

一方、ポリウレタン系レンズのようなポリウレタンとモールドとの密着性がよい樹脂からなるレンズでは重合後のレンズとモールドとの離型は困難である。このため本発明者らは、その離型性改良法として、外部離型剤を用いる方法(特開昭62-267316等)や、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法(特開昭62-236818)を先に提案

した。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前述の高屈折率レンズは、DACを用いたレンズよりも屈折率は向上するものまだ満足しうるものとは言えない。即ち、これらレンズの屈折率は、最高でも1.65~1.68程度であり、さらなる屈折率向上が強く望まれていた。

また、上記離型性改良法も十分に効果的とはいえない。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが溶るなどの問題があり、さらにモールドを繰り返し使用するに際し、その都度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち、極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため成型したレンズの表面の面精度が悪く、高度

の面精度を要求される分野では使用が難しいことが分かった。

本発明者等は、イソチオシアネート化合物と、活性水素化合物との反応によって得られる樹脂が優れた光学特性を有し、該樹脂に内部離型剤を添加しておくことにより、一般に使用されるガラスモールドを使用して、モールド表面の特別な離型処理を施すことなく、高度な面精度と優れた耐候性を有するプラスチックレンズを工業的にも極めて効率よく製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、ポリオール、ポリチオールおよびメルカブト基を有するヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる活性水素化合物との反応によって得られる樹脂、該樹脂からなるレンズ、該レンズを製造するに際して、前記イソチオシアネートと活性水素化合物との混合物に内部離型剤を添加して柱型重合することを特徴とする製造方法、および該製造方法によって得られるレンズで

ある。

本発明の樹脂は無色透明であり、屈折率が高くレンズの製造には特に好適である。

本発明のレンズは軽量で耐候性および耐衝撃性に優れ、また優れた光学特性を有し、高い面精度を有する。

1種または2種以上のイソチオシアネート化合物と、ポリオール、ポリチオールおよびメルカブト基を有するヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる活性水素化合物との反応によって得られる樹脂、該樹脂からなるレンズについては全く知られていない。

本発明において好ましく用いられるイソチオシアネート化合物は、ポリイソチオシアネートおよびイソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物である。このイソチオシアネート化合物はイソチオシアネート基の他に1以上の硫黄原子を有していてもよい。

上記ポリイソチオシアネートは1分子中に-NCS基を2つ以上含有する化合物であり、例えば

、1,2-ジイソチオシアネートエタン、1,3-ジイソチオシアネートプロパン、1,4-ジイソチオシアネートブタン、1,6-ジイソチオシアネートヘキサン、 α -フェニレンジイソチオブリデンジイソチオシアネート等の脂肪族イソチオシアネート、シクロヘキサンジイソチオシアネート等の脂環族イソチオシアネート、1,2-ジイソチオシアネートベンゼン、1,3-ジイソチオシアネートベンゼン、1,4-ジイソチオシアネートベンゼン、2,4-ジイソチオシアネートトルエン、2,5-ジイソチオシアネート-m-キシレン、4,4'-ジイソチオシアネート-1,1'-ビフェニル、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアネート-2-メチルベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアネート-3-メチルベンゼン)、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、4,4'-ジイソチオシアネートベンゾフェノン、4,4'-ジイソチオシアネート-3,3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズア

ニリド-3,4'-ジイソチオシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソチオシアネート、ジフェニルアミン-4,4'-ジイソチオシアネート等の芳香族イソチオシアネート、2,4,6-トリイソチオシアネート-1,3,5-トリアジン等の複素環含有イソチオシアネート、さらにはヘキサンジオイルジイソチオシアネート、ノナンジオイルジイソチオシアネート、カルボニックジイソチオシアネート、1,3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアネート、1,4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアネート、(2,2'-ビビリジン)-4,4'-ジカルボニルジイソチオシアネート等のカルボニルイソチオシアネート等が挙げられる。

イソチオシアネート基の他に1つ以上の硫黄原子を含有する2官能以上のポリイソチオシアネートとしては、例えはチオビス(3-イソチオシアネートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアネートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアネートエタン)などの含硫脂肪族イソチオシアネート、1-イソチオシアネート-4-1(2-イ

ソチオシアネート)スルホニル)ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアネートベンゼン)、4-イソチオシアネート-1-(4-イソチオシアネートフェニル)スルホニル)-2-メトキシベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアネートベンゼンスルホニル-4'-イソチオシアネートフェニルエステル、4-メチル-3-イソチオシアネートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアネートなどの含硫芳香族イソチオシアネート、チオフェノン-2,5-ジイソチオシアネート、1,4-ジチアン-2,5-ジイソチオシアネートなどの含硫複雑化合物等が挙げられる。

前記イソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物としては、例えは、1-イソシアネート-3-イソチオシアネートプロパン、1-イソシアネート-5-イソチオシアネートベンタン、

1-イソシアネート-6-イソチオシアネートヘキサン、イソチオシアネートカルボニルイソシアネート、1-イソシアネート-4-イソチオシアネートシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族化合物、1-イソシアネート-4-イソチオシアネートベンゼン、4-メチル-3-イソシアネート-1-イソチオシアネートベンゼンなどの芳香族化合物、2-イソシアネート-4,6-ジイソチオシアネート-1,3,5-トリアジンなどの複素環式化合物、さらには4-イソシアネート-4'-イソチオシアネートジフェニルスルフィド、2-イソシアネート-2'-イソチオシアネートジエチルジスルフィド等のイソチオシアネート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等が挙げられる。

さらにこれらイソチオシアネート化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等

もまた使用できる。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種以上混合して用いてよい。

本発明に於いて、原料として用いる活性水素化合物は、ポリオール、ポリチオール、メルカブト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる。ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロース、ジグリベロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキ

シエチル)イソシアヌレート、シクロブタジオール、シクロヘンタジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタジオール、シクロオクタジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロビルシクロヘキサノール、トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカンジメタノール、ビシクロ[4.3.0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカンジオール、ビシクロ[4.3.0]ノナンジメタノール、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロビルトリシクロ[5.3.1.1]ドカノール、スピロ[3.4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1,1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ボリオール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、フェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフ

エナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)等の芳香族ポリオール、ジプロモネオベンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、エポキシ樹脂等の高分子ポリオールの他に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、アロビオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、β-オキソシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモアロビオン酸、2-ブロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタントラカルボン酸、ブロモフタル酸などの有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレン

オキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、さらには、ビス-(4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(4-ヒドロキシシクロヘキロキシ)フェニル)スルフィド、ビス-[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカブト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアン-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テ

トライメチルビスフェノールS、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。

また、ポリチオールとしては、例えば、メタジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-ブロバンジチオール、1,2-ブロバンジチオール、1,3-ブロバンジチオール、2,2-ブロバンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-ブロバントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブターン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビシクロ(2,2,1)ペプター-*exo*-*cis*-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)。

ト-1-ブロバノール(2-メルカブトアセテート)、2,3-ジメルカブト-1-ブロバノール(3-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、1,2-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカブトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカブトメチル)-1,3-ブロバンジチオール、ビス(2-メルカブトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカブトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテラキス(2-メルカブトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)等の脂肪族ポリチオール、1,2-ジメルカブトベンゼン、1,3-ジメルカブトベンゼン、1,4-ジメルカブトベンゼン、1,2-ビス(メ

1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビフェニル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカブトフェニル)ベンタン等の芳香族ポリチオール、また、2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリプロム-1

,2-ジメルカブトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロール-1,5-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、さらには1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカブトエチルチオ)メタノン、ビス(2-メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロピル)メタン、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1,2-(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-(3-メルカブトプロピル)エタン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,2-メチルカブトメチルチオメチル)メタノン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタノン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタノン、ビス(2,3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)

アトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの構成アルキル化物等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロピル)

スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロピル)メタン、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1,2-(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-(3-メルカブトプロピル)エタン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,2-メチルカブトメチルチオメチル)メタノン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタノン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタノン、ビス(2,3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)

ル) ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロビオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシプロビルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロビルジスルフィドビス(3-メルカブトプロビオネート)、2-メルカブトエチルエーテルビ

ス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロビオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロビオネート)、チオグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジプロビオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロビオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、チオジプロビオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)、ジチオジプロビオン酸(2,3-ジメルカブトプロビルエステル)等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール、3

,4-チオフェンジチオール、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられる。

また、メルカブト基を有するヒドロキシ化合物としては、例えば、2-メルカブトエタノール、3-メルカブト-1,2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカブトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカブトシクロヘキサン、2,4-ジメルカブトフェノール、2-メルカブトイドロキノン、4-メルカブトフェノール、3,4-ジメルカブト-2-ブロバノール、1,3-ジメルカブト-2-ブロバノール、2,3-ジメルカブト-1-ブロバノール、1,2-ジメルカブト-1,3-ブタンジオール、ベンタエリスリトールトリス(3-メルカブトプロビオネート)、ベンタエリスリトールモノ(3-メルカブトプロビオネート)、ベンタエリスリトールビス(3-メルカブトプロビオネート)、ベンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ベンタエリスリトールベンタ

キス(3-メルカブトプロビオネート)、ヒドロキシメルートリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカブトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカブトジフェニルスルホン、2-(2-メルカブトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカブトプロビオネート)、ジメルカブトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメルートリス(メルカブトエチルチオ)メタン等が挙げられる。さらには、これら活性水素化合物の塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。これらはそれぞれ単独で用いることも、また2種類以上を混合して用いてもよい。

これらイソチオシアネート化合物と活性水素化合物との使用割合は、 $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{OH} + \text{SH})$ の官能基モル比が通常 0.5~3.0 の範囲内、好ましくは 0.5~1.5 の範囲内である。

また、得られるレンズの物性を損なわない範囲で、イソチオシアネート化合物の一部をポリイソ

シアネット等に替えることも可能である。

また、目的に応じて公知の銀延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズ製造方法に使用する内部離型剤は、例えばフッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リン酸エステル、流動バラフィン、ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルコール、ビスマスド類、ポリシロキサン類、脂肪酸アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられ、これら内部離型剤はモノマー組み合わせ、重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ばれる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、また二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において用いるフッ素系ノニオン界面活

ルアンモニウムクロライド、トリエチルドデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明に用いる酸性堿酸エ斯特爾としてはイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノールアシッド)ホスヘートなどが挙げられる。

また本発明において用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸、リシノレイン酸等の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、バルミチン酸亜鉛、ラウリン酸

性剤およびシリコン系ノニオン界面活性剤は分子内にバーフルオロアルキル基またはジメチルポリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のフッ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダイ DS-401(ダイキン工業株式会社製)、ユニダイ DS-403(ダイキン工業株式会社製)、エフトップEF-122A(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF-126A(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF-301A(新秋田化成株式会社製)があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウケミカル社の試作品であるQ2-120Aがある。

また、本発明において用いるアルキル第4級アンモニウム塩は、通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、堿酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せばトリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルステアリルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチ

ル鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、バルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、バルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、バルミチン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、バルミチン酸銅などが挙げられる。

また、本発明において用いる高級脂肪酸エ斯特爾は、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレングリコール、ジヒドロキシプロパン、ジヒドロキシブタジエン、ネオペンチルグリコール、ジヒドロキシヘキサン等のアルコールとのエ斯特爾である。

該内部離型剤の使用量は、単独または2種以上の混合物として、ポリイソシアネットと活性水素化合物の合計重量に対して通常0.1~10,000ppmの範囲であり、好みしくは1~5,000ppmの範囲で

特開平2-167330 (10)

ある。添加量が0.1ppm未満であると離型能が悪化し、10,000 ppmを越えるとレンズに暴りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

本発明のレンズ製造方法をさらに具体的に述べれば、好ましくは1種または2種以上のイソシアネート化合物と1種または2種以上の活性水素化合物と内部離型剤とを混合し、必要に応じて添加物、触媒等を加えたのち、モールド中に注入し重合させる。この際、注入前に脱泡操作をし、レンズに泡が入るのを防ぐのが普通である。

重合温度および時間はモノマーの種類、離型剤等の添加剤によっても違うが、通常-50°C ~ 200°C、好ましくは室温~150°C、さらに好適には50~120°C、0.5~72時間である。

また、重合したレンズは必要に応じアニールを行ってもよい。

〔発明の効果〕

このようにして得られる本発明の高屈折率レンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量

で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズとして使用するのに好適である。

また、本発明の高屈折率レンズは必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッショング付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

(以下余白)

〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、離型性、外観は以下の試験法により測定した。

屈折率：ブルリッヒ屈折計を用い、20°Cで測定した。

離型性：重合終了後、レンズとガラスモールドの間にテフロン製くさびを打ち込み、全く抵抗なく離型したもの（○）、全部あるいは一部離型しなかったものを（×）とした。

外観：目視により観察した。

実施例-1 A

1,4-ジイソチオシアネートベンゼン13.5 g (0.07モル)、ハイドロキノン 7.7 g (0.07モル)とを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド中に注入した。室温から120°Cまで48時間かけて徐々に昇温し、48時間保って加热硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で屈

折率1.78であった。

実施例2 A~43 A、比較例1 A~9 A

実施例1 Aと同様にして表1の組成でレンズ化を行った。得られたレンズの屈折率を表1に示した。

(以下余白)

表1

No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例1A	<chem>SCN-c1ccc(N(C)C)c1</chem> 0.07モル	<chem>Oc1ccccc1O</chem> 0.07モル	無色透明	1.78
実施例2A	<chem>SCN-c1nc(N(C)C)cnc1N(C)C</chem> 0.04モル	<chem>Oc1ccccc1Sc2ccccc2O</chem> 0.06モル	↑	1.73
実施例3A	<chem>SCN-(CH2)4-NCS</chem> 0.06モル	↑ 0.06モル	↑	1.69
実施例4A	<chem>SCN-c1ccc(N(C)C)c1</chem> 0.07モル	<chem>HOC2H4SC2H4OH</chem> 0.07モル	↑	1.69
実施例5A	<chem>SCN-C(CH2SCH2CH2SII)4</chem> 0.05モル	C-← CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII)₄ 0.025モル	↑	1.70
実施例6A	<chem>SCN-c1ccc(N(C)C)c1</chem> 0.05モル	↑ 0.025モル	↑	1.75
実施例7A	<chem>SCN-c1nc(N(C)C)cnc1N(C)C</chem> 0.05モル	<chem>Sc1ccc(S)cc1S</chem> 0.05モル	↑	1.80
実施例8A	<chem>SCN-c1ccc(N(C)C)c1</chem> 0.06モル	<chem>C-(CH2SCH2CH2SII)2</chem> <chem>CH2SCH2CH2OH</chem> 0.03モル	↑	1.74

表1(続表)

No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例9A	<chem>SCN-c1nc(N(C)C)cnc1N(C)C</chem> 0.05モル	<chem>CH2CH(OH)CH2</chem> 0.08モル	無色透明	1.72
実施例10A	<chem>SCN(CH2)3NCS</chem> 0.08モル	<chem>HS-c1ccccc1O</chem> 0.08モル	↑	1.72
実施例11A	<chem>SCN-c1ccc(SS-c2ccccc2)NCS</chem> 0.04モル	<chem>C-← CH2SCH2CH2SII)4</chem> 0.02モル	↑	1.73
実施例12A	<chem>SCN-c1ccc(SO2CH2CH2NCS)c1</chem> 0.04モル	<chem>HO-CH2CH(OH)CH2</chem> 0.04モル	↑	1.74
実施例13A	<chem>SCN-c1ccc(SS-c2ccccc2)NCS</chem> 0.06モル	<chem>CH2CH(OH)CH2</chem> 0.04モル	↑	1.76
実施例14A	<chem>-[S-CH2CH2NCS]n</chem> 0.06モル	<chem>HO-c1ccccc1S-c2ccccc2O</chem> 0.06モル	↑	1.74
実施例15A	<chem>SCN-c1ccc(S-S-c2ccccc2)NCS</chem> 0.04モル	<chem>C-← CH2SCH2CH2SII)4</chem> 0.02モル	↑	1.77

表 1 (充満率)

No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例16A	<chem>SCN-c1ccccc1S(=O)(=O)CC#CNC</chem> 0.06モル	 0.04モル	無色透明	1.76
実施例17A	<chem>SCN-c1ccccc1SSc2ccccc2N(C)C#N</chem> 0.06モル	$C \leftarrow CH_2SH)_4$ 0.03モル	↑	1.80
実施例18A	<chem>SCN(CC)2S(CC)2N(C)C#N</chem> 0.06モル	$C \leftarrow CH_2SCH_2CH_2SII)_4$ 0.03モル	↑	1.73
実施例19A	<chem>SCN-c1ccccc1SSc2ccccc2N(C)C#N</chem> 0.05モル	$C \leftarrow \begin{array}{c} (CH_2SCH_2CH_2SII)_3 \\ \\ CH_2SCH_2CH_2OH \end{array}$ 0.025モル	↑	1.76
実施例20A	<chem>SCN-c1ccccc1Sc2ccccc2N(C)C#N</chem> 0.08モル	 0.08モル	↑	1.76
実施例21A	<chem>S-C(=O)CC(C#N)C(=O)N</chem> 0.08モル	$C \leftarrow \begin{array}{c} (CH_2SCH_2CH_2SH)_3 \\ \\ CH_2SCH_2CH_2OH \end{array}$ 0.04モル	↑	1.71
実施例22A	<chem>OCN-c1ccccc1N(C)C#N</chem> 0.06モル	$C \leftarrow CH_2SCH_2CH_2SII)_4$ 0.03モル	↑	1.72
実施例23A	↑ 0.06モル	 0.03モル	↑	1.72

表 1 (充満率)

No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例24A	<chem>OCN-c1ccccc1N(C)C#N</chem> 0.06モル	 0.06モル	無色透明	1.70
実施例25A	<chem>O=C(=O)N(c1ccccc1)C#N</chem> 0.06モル	 0.03モル	↑	1.71
実施例26A	<chem>OCNC(=O)CC(C#N)C(=O)N</chem> 0.06モル	 0.06モル	↑	1.75
実施例27A	<chem>OCN-c1ccccc1SSc2ccccc2N(C)C#N</chem> 0.06モル	 0.06モル	↑	1.74
実施例28A	↑ 0.06モル	$C \leftarrow \begin{array}{c} (CH_2SCH_2CH_2SII)_3 \\ \\ CH_2SCH_2CH_2OH \end{array}$ 0.03モル	↑	1.72
実施例29A	<chem>S-C(=O)CC(C#N)C(=O)N</chem> 0.06モル	$C \leftarrow CH_2SCH_2CH_2SII)_4$ 0.03モル	↑	1.71
実施例30A	↑ 0.06モル	 0.03モル 0.03モル	↑	1.72

表1 (充満率)

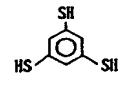
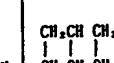
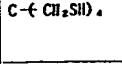
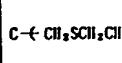
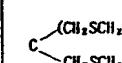
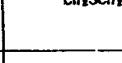
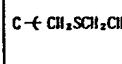
No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例31A	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	HOCCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.06モル	無色透明	1.69
実施例32A	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	 0.04モル	↑	1.75
実施例33A	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	 0.04モル	↑	1.72
実施例34A	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	C-  0.03モル	↑	1.76
実施例35A	SCN-(CH ₂) ₆ -NCS 0.07モル	C-  0.04モル	↑	1.78
実施例36A	SCN-  -NCS 0.01モル		↑	1.74
	OCNCH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル	 0.04モル		
実施例37A	-  - OCN-  -NCS 0.01モル	C-  0.04モル	↑	1.73

表1 (充満率)

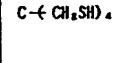
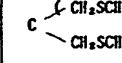
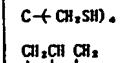
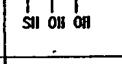
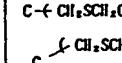
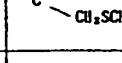
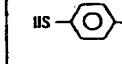
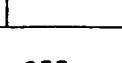
No.	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
実施例38A	SCN-  -NCS 0.01モル	C-  0.04モル	無色透明	1.77
	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル			
実施例39A	OCN-  -S-  -NCS 0.01モル		↑	1.74
	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル	 0.04モル		
実施例40A	-  - 0.08モル	 -OH" data-bbox="500 715 575 745"/> 0.02モル	↑	1.75
		C-  0.03モル		
実施例41A	SCN-  -S-S-  -NCS 0.08モル	 0.01モル	↑	1.73
		 0.04モル		
実施例42A	SCN-(CH ₂) ₆ -NCS 0.04モル	C-  0.035モル	↑	1.72
	-  - 0.04モル	 0.005モル		
実施例43A	OCN-  -S-  -NCS 0.01モル	 0.08モル	↑	1.75
	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル			

表 1 (続表)

No	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	外観	屈折率
比較例1 A	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO 0.07モル	HOC(CH ₂) ₂ Cl ₂ CH ₂ OH 0.07モル	無色透明	1.50
比較例2 A		C-CH ₂ OCC(=O)SH ₂ 0.04モル	↑	1.59
比較例3 A	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO 0.07モル	HO-C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -OH 0.07モル	↑	1.62
比較例4 A	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO 0.05モル	C-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH ₂ 0.025モル	↑	1.62
比較例5 A	OCN-(CH ₂) ₆ -NCO 0.08モル	HIS-C ₆ H ₄ -OH 0.08モル	↑	1.61
比較例6 A	-S-CH ₂ CH ₂ NCO ₂ 0.06モル	HO-C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -OH 0.06モル	↑	1.67
比較例7 A	OCN(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ NCO 0.06モル	C-CH ₂ SCl ₂ CH ₂ SH ₂ 0.03モル	↑	1.66
比較例8 A	S-CH ₂ CH ₂ NCO ₂ 0.08モル	C-CH ₂ SCl ₂ CH ₂ SH ₂ 0.04モル	↑	1.64
比較例9 A		Br-C ₆ H ₃ (Br)-CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂ -C ₆ H ₃ (Br)-OH 0.06モル	淡黄色透明	1.61

実施例 1 B

1,4-ジイソチオシアネートベンゼン13.5 g (0.07モル)、ハイドロキノン 7.7 g (0.07モル)と、ドデカノールアシッドホスフェート0.02 gとを混合し、ガラスマールドとガスケットよりなるモールド中に注入、室温から120℃まで徐々に昇温し24時間で加热硬化させた。重合後、レンズは容易に離型し、得られたレンズは面精度良好で、無色透明で屈折率 $n^{20} = 1.78$ であった。

実施例 2 B ~ 36 B

実施例 1 B と同様にして表 2 の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表 2 に示した。

比較例 1 B ~ 36 B

以下のモールド処理以外は実施例 1 B と同様に表 2 の組成でレンズ化を行った。その結果を表 2 に示した。

処理なし：ガラスマールド使用、離型剤未使用
外部、離型処理：ガラスマールドの内面を東芝シリコーン社製外部離型剤 Y S R - 6209 で塗布焼付処理した。

外部、離型処理再使用：外部離型処理して、重合に一度使用した後、処理せずそのまま使用。
PPモールド使用：ポリプロピレンを射出成型によりモールドを作成し、ガラスマールドの替わりに使用した。

(以下余白)

表2

	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部難型剤	難型	外観	屈折率
実施例1B	<chem>SCN-c1ccccc1S(=O)(=O)C</chem> 0.07モル	<chem>Oc1ccccc1O</chem> 0.07モル	デカノールアシッドホスヘート 1000ppm	○	面精度良好 無色透明	1.78
実施例2B	↑ 0.07モル	↑ 0.07モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 500ppm	○	↑	↑
実施例3B	<chem>SCN-(CH2)6NCS</chem> 0.07モル	<chem>Oc1ccc(cc1)Sc2ccc(cc2)O</chem> 0.07モル	Q2-120A (ダウ) 300ppm	○	↑	1.69
実施例4B	↑ 0.07モル	↑ 0.07モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	↑
実施例5B	↑ 0.08モル	<chem>C-(CH2SCN)2CH2SH</chem> 0.04モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 300ppm	○	↑	1.70
実施例6B	↑ 0.08モル	↑ 0.04モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 100ppm Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑
実施例7B	<chem>SCN-c1ccccc1S(=O)(=O)C</chem> 0.08モル	↑ 0.04モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.75
実施例8B	↑ 0.08モル	↑ 0.04モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	↑
実施例9B	↑ 0.08モル	<chem>C-(CH2SCN)2CH2OH</chem> 0.04モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.74
実施例10B	↑ 0.08モル	↑ 0.04モル	Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑

表2 (続き)

	ポリイソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部難型剤	難型	外観	屈折率
実施例11B	<chem>SCN-c1nc(NC(=O)c2ccccc2)nn1C(=O)N</chem> 0.06モル	<chem>Cl2CCl2</chem> SH OH OH	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 100ppm	○	面精度良好 無色透明	1.72
実施例12B	<chem>SCN-c1nc(NC(=O)c2ccccc2)nn1C(=O)N</chem> 0.06モル	<chem>Cl2CCl2</chem> SII OH OII SH SII SII 0.03モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.76
実施例13B	↑ 0.06モル	<chem>SH-c1ccc(cc1)SII</chem> 0.06モル	Q2-120A (ダウ) 150ppm	○	↑	1.80
実施例14B	<chem>SCN-(CH2)6-NCS</chem> <chem>OCN-(CH2)6-NCO</chem> 0.04モル 0.02モル	<chem>HS-c1ccccc1S-S-c2ccccc2SII</chem> 0.06モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.75
実施例15B	<chem>SCN-(CH2)6-NCS</chem> <chem>SCN-c1ccccc1S(=O)(=O)C</chem> 0.03モル 0.03モル	<chem>C-(CH2SCN)2CH2SH</chem> 0.03モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 200ppm	○	↑	1.73
実施例16B	<chem>SCN-c1ccccc1SS-c2ccccc2NCS</chem> 0.04モル	<chem>C-(CH2SCN)2CH2OH</chem> 0.02モル	デカノールアシッドホスフェート 1000ppm	○	↑	1.73
実施例17B	<chem>SCN-c1ccccc1SO2CH2CH2NCS</chem> 0.04モル	<chem>HO-C(=O)SC(=O)S</chem> 0.04モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 500ppm	○	↑	1.74

表2 (充満率)

	ポリイソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部離型剤	難型	外観	屈折率
実施例18B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SS-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.09モル	<chem>CH2CH(CH2)2</chem> 0.04モル	Q2 - 120A (ダウ) 300ppm	○	面精度良好 無色透明	1.76
実施例19B	$-(S-C(H_2)_2CH_2NCS)_2$ 0.06モル	<chem>O=S(c1ccc(cc1)O)Sc2ccc(cc2)O</chem> 0.06モル	トリエチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.74
実施例20B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SS-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.04モル	<chem>C-(CH2SC(H2)2CH2SII)4</chem> 0.02モル	ユニダイイン DS-403 (ダイキン) 300ppm	○	↑	1.77
実施例21B	↑	↑	ユニダイイン DS-401 (ダイキン) 100ppm Q2 - 120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑
実施例22B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SO2CH2CH2NCS</chem> 0.06モル	<chem>HS-c1ccc(cc1)SH</chem> 0.04モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.76
実施例23B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SS-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.06モル	<chem>C-(CH2SII)4</chem> 0.03モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.80
実施例24B	<chem>SCN(C(H2)2)2S(C(H2)2)2NCS</chem> 0.06モル	<chem>C-(CH2SC(H2)2CH2SII)4</chem> 0.03モル	ユニダイイン DS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.73
実施例25B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SS-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.05モル	<chem>C-(CH2SC(H2)2CH2SII)3</chem> <chem>CH2SCH2CH2SII</chem>	Q2 - 120A (ダウ) 100ppm	○	↑	1.76

表2 (充満率)

	ポリイソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部離型剤	難型	外観	屈折率
実施例26B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-S-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.08モル	<chem>HS-c1ccc(cc1)OII</chem> 0.08モル	ユニダイイン DS-403 (ダイキン) 100ppm	○	面精度良好 無色透明	1.76
実施例27B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-S-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> 0.08モル	<chem>HS-c1ccc(cc1)OII</chem> <chem>C-(CH2SII)4</chem> 0.03モル 0.025モル	↑ 100ppm	○	↑	1.77
実施例28B	$S-(CH_2CH_2NCS)_2$ 0.08モル	<chem>C-(CH2SC(H2)2CH2SII)2</chem> <chem>CH2SCH2CH2SII</chem>	Q2 - 120A (ダウ) 150ppm	○	↑	1.71
実施例29B	↑	↑	ユニダイイン DS-401 (ダイキン) 150ppm	○	↑	1.71
実施例30B	<chem>SCN-c1ccc(cc1)-SS-c2ccc(cc2)N(C)C</chem> <chem>CH2NCO</chem> 0.04モル 0.04モル	<chem>C-(CH2SII)4</chem> 0.04モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.73
実施例31B	<chem>O=C(c1ccc(cc1)N)C(=O)N</chem> 0.08モル	<chem>C-(CH2SC(H2)2CH2SII)4</chem> 0.04モル	ドデカノールアシッドホスヘート 1000ppm	○	↑	1.72
実施例32B	↑ 0.08モル	↑ 0.04モル	ユニダイイン DS-403 (ダイキン) 500ppm	○	↑	↑
実施例33B	↑ 0.08モル	<chem>O=S(c1ccc(cc1)O)Sc2ccc(cc2)I</chem> 0.08モル	Q2 - 120A (ダウ) 300ppm	○	↑	↑

表2 (続き)

	ポリイソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部触媒剤	類型	外観	屈折率
実施例34B	OCN-  -NCS 0.08モル	HO-  -OH 0.08モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	面積度良好 無色透明	1.70
実施例35B	OCN-C(=O)-NCS 0.08モル	HO-  -SS-  -SII 0.08モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 300ppm	○	↑	1.71
実施例36B	↑ 0.08モル	↑ 0.08モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 100ppm Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	↑
実施例37B	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	HO-  -SH 0.06モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.74
実施例38B	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	HS-  -SS-  -SH 0.06モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.75
実施例39B	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.03モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.72
実施例40B	S-CH ₂ CH ₂ NCO S-CH ₂ CH ₂ NCS 0.08モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₂ 0.04モル	Q2-120A (ダウ) 100ppm	○	↑	1.71
実施例41B	↑ 0.06モル	HO-  -S-  -OH HO-  -S-  -SII 0.03モル	↑	○	↑	1.72

表2 (続き)

	ポリイソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部触媒剤	類型	外観	屈折率
実施例42B	OCN-  -S-  -NCS 0.03モル SCN-  -S-  -NCS 0.03モル	HO-  -SH 0.06モル	ドデカノールアシッドホスヘート 500ppm	○	面積度良好 無色透明	1.75
実施例43B	OCN-  -S-  -NCS 0.03モル OCN-  -S-  -NCO 0.03モル	HO-  -SH 0.06モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.72
実施例44B	S-CH ₂ CH ₂ NCO S-CH ₂ CH ₂ NCS 0.03モル OCN-  -NCS 0.05モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₂ 0.04モル	ユニダイン DS-401 (ダイキン) 200ppm	○	↑	1.72
実施例45B	OCNCH ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.06モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.69
実施例46B	OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	 0.04モル	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 300ppm	○	↑	1.75
実施例47B	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	Cl ₂ CH-CH ₂ -Cl OII OII OII 0.04モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.72
実施例48B	OCN-  -S-  -NCS 0.06モル	C-(CH ₂ SH) ₂ 0.03モル	ドデカノールアシッドホスヘート 100ppm ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.76

表2 (続表)

	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部型剤	型	外観	屈折率
実施例49B	SCN-(CH ₂) ₄ -NCS SCN-  -SS-  -NCS 0.07モル 0.01モル	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₄ 0.04モル	Q2-120 A (ダウ) 100ppm	○	面積度良好 無色透明	1.78
実施例50B	SCN-  -NCS 0.01モル OCNCH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₃ C-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.04モル	ユニダインDS-401 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.74
実施例51B	-{SCH ₂ CH ₂ NCS} ₂ OCN-  -NCS 0.07モル 0.01モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OII) ₄ 0.04モル	↑	○	↑	1.73
実施例52B	SCN-  -NCS OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.01モル 0.07モル	C-(CH ₂ SII) ₄ 0.04モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.77
実施例53B	OCN-  -S-  -NCS OCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.01モル 0.07モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₃ C-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OH 0.04モル	↑	○	↑	1.74
実施例54B	-{SCH ₂ CH ₂ NCS} ₂ 0.08モル	IIO-  -S-  -OII C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₄ 0.02モル 0.03モル	↑	○	↑	1.75

表2 (続表)

	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	内部型剤	型	外観	屈折率
実施例55B	SCN-  -SS-  -NCS 0.08モル	C-(CH ₂ SII) ₄ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH OII OII 0.01モル 0.04モル	ジイソプロピルアシッドホスヘート 500ppm	○	面積度良好 無色透明	1.73
実施例56B	SCN-(CH ₂) ₄ -NCS -{SCH ₂ CH ₂ NCS} ₂ 0.04モル 0.04モル	C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₄ C-(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SII) ₃ C-CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OII 0.035モル 0.005モル	↑	○	↑	1.72
実施例57B	SCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.08モル	IIS-  -OII 0.08モル	↑	○	↑	1.72
実施例58B	-{SCH ₂ CH ₂ NCS} ₂ 0.06モル	IIO-  -S-  -OII 0.06モル	↑	○	↑	1.71
実施例59B	OCN-  -S-  -NCS 0.01モル SCNCH ₂ CH ₂ CH ₂ NCS 0.07モル	HS-  -SS-  -SII 0.08モル	↑	○	↑	1.75

表2 (続巻)

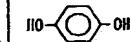
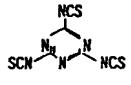
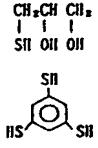
	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	モールド処理	型	外観	屈折率
比較例1B	SCN-  -NCS 0.07モル	 0.07モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例2B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.78
比較例3B	↑	↑	外部脱型剤再使用(比較例2B使用品)	×	難型せず	-
比較例4B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.78
比較例5B	SCN(CH ₂) ₄ NCS 0.08モル	C(CH ₂ SH) ₄ 0.04モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例6B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.70
比較例7B	↑	↑	外部脱型剤再使用(比較例6B使用品)	×	難型せず	-
比較例8B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.70
比較例9B	 0.06モル	 0.03モル  0.03モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例10B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.76
比較例11B	↑	↑	外部脱型剤再使用(比較例10B使用品)	×	難型せず	-
比較例12B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.76

表2 (続巻)

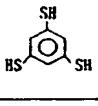
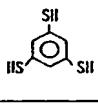
	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	モールド処理	型	外観	屈折率
比較例13B	SCN-  -SS-  -NCS 0.04モル	C-(CH ₂ SH) ₄ 0.02モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例14B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.73
比較例15B	↑	↑	外部脱型剤再使用(比較例14B使用品)	×	難型せず	-
比較例16B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.73
比較例17B	SCN-  -SO ₂ Cl ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	 0.04モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例18B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.73
比較例19B	↑	↑	外部脱型剤再使用(比較例18B使用品)	×	難型せず	-
比較例20B	SCN-  -SO ₂ Cl ₂ CH ₂ NCS 0.06モル	 0.04モル	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.76
比較例21B	SCN-  -S-  -NCS 0.08モル	 0.03モル C-(CH ₂ SH) ₄ 0.025モル	処理なし	×	難型せず	-
比較例22B	↑	↑	外部脱型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.77

表2 (続き)

	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	モールド処理	型型	外観	屈折率
比較例21B	SCN--NCS 0.08モル	HS--OH C-(CH ₂ SII) ₄ 0.03モル 0.025モル	外部型型剤再使用 (比較例22B使用品)	×	型型せず	-
比較例24B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.77
比較例25B	SCN--NCS 0.08モル	HO--SII 0.08モル	処理なし	×	型型せず	-
比較例26B	↑	↑	外部型型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.72
比較例27B	↑	↑	外部型型剤再使用 (比較例26B使用品)	×	型型せず	-
比較例28B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.72
比較例29B	S-CH ₂ -CH ₂ NCO S-CH ₂ -CH ₂ NCS 0.08モル	C-(CH ₂ SII ₂ CH ₂ SII) ₄ 0.04モル	処理なし	×	型型せず	-
比較例30B	↑	↑	外部型型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.71
比較例31B	↑	↑	外部型型剤再使用 (比較例30B使用品)	×	型型せず	-
比較例32B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.71

表2 (続き)

	イソチオシアネート化合物	活性水素化合物	モールド処理	型型	外観	屈折率
比較例33B	S-CH ₂ -CH ₂ NCS S-CH ₂ -CH ₂ NCS 0.08モル	HO--OH 0.04モル HO--SII 0.04モル	処理なし	×	型型せず	-
比較例34B	↑	↑	外部型型剤処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.72
比較例35B	↑	↑	外部型型剤再使用 (比較例34B使用品)	×	型型せず	-
比較例36B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.72

第1頁の続き

優先権主張

- ②昭63(1988)7月27日③日本(J P)④特願 昭63-187570
- ②昭63(1988)7月27日③日本(J P)④特願 昭63-187571
- ②昭63(1988)8月3日③日本(J P)④特願 昭63-192681
- ②昭63(1988)8月30日③日本(J P)④特願 昭63-213751
- ②昭63(1988)8月30日③日本(J P)④特願 昭63-213752
- ②昭63(1988)9月6日③日本(J P)④特願 昭63-221355